

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-220308

(43)Date of publication of application : 04.09.1989

(51)Int.Cl.

H01B 12/10
H01B 13/00
// B28B 1/00

(21)Application number : 63-043531

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 26.02.1988

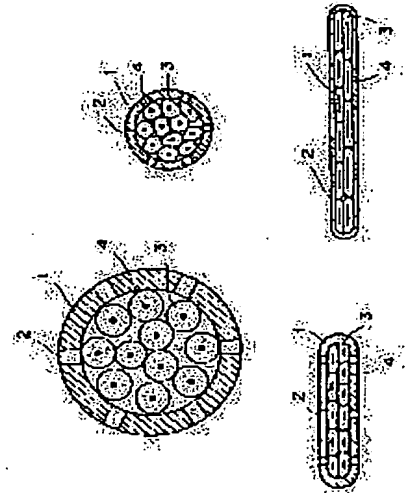
(72)Inventor : HAGINO SADAOKI
SUZUKI GENICHI

(54) SUPERCONDUCTIVE COMPOSITE CABLE HAVING HIGH CRITICAL CURRENT DENSITY AND HIGH STRENGTH, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title wire having high critical conductive density by coating superconductive wires with plural wires bundled in which a compound powder; having a perovskite structure composed of the rare earth element including Y, alkaline earth metal, copper, and oxygen; is filled into a silver-made sheath.

CONSTITUTION: A superconductive ceramics powder 4 of a perovskite structure having the composition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is made with the powder of Y_2O_3 , BaCO_3 , and CuO having a mean particle diameter of $6\mu\text{m}$ as a source powder blended and mixed at the rate of 15.13%:52.89%:31.98% (weight%), burned at 900°C for 10 hours in the atmosphere, and ground to a mean particle diameter of $2.6\mu\text{m}$. This powder 4 is vacuously sealed with filled into the Ag-made case having the dimension of a 5mm inner diameter, 1mm thickness, and 200mm length. A superconductive wire of a 2.0mm wire diameter and 1,700mm length is made with swage processing and grooved roll processing applied to the powder 4 in cold. On the other hand, the superconductive wire 3 is filled into a multiunit pipe having a 10 mm inner diameter and 1.5mm thickness and consists of an Ag part 2 and SUS 304 steel 1, then applied with a die processing to produce a 7mm diameter cable, and rolled with a flat roll to obtain a belt-state composite cable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-220308

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)9月4日
H 01 B 12/10	Z A A	6969-5G	
13/00	H C U	Z-7364-5G	
// B 28 B 1/00	Z A A	6865-4G	審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルおよびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-43531

⑰ 出 願 昭63(1988)2月26日

⑱ 発 明 者 萩 野 貞 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 鈴 木 元 一 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑳ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 富田 和夫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) Yを含む希土類元素、アルカリ土類金属、銅および銀素からなるペロブスカイト構造を有する化合物(以下、超電導セラミックスという)粉末を銀製シースに充填してなる超電導ワイヤであつて、上記超電導セラミックス粉末は、上記ペロブスカイト構造のC軸方向が、上記超電導ワイヤの長手方向に対して垂直になるように配向している厚さ:8~150μmの配向層を有するように充填されている複数本の高臨界電流密度を有する超電導ワイヤと、

銀部分と銀以外の金属部分からなり、上記銀部分は内面から外面にわたつて存在している複合パイプとからなり、

上記複合パイプにより被覆してなることを特徴とする高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブル。

(2) 上記超電導セラミックス粉末を銀製シースに充填してなる複数本の超電導ワイヤを、上記銀部分と銀以外の金属部分からなり上記銀部分は内面から外面にわたつて存在している複合パイプに充填し、

上記複合パイプの超電導ワイヤを充填した複合パイプを伸線加工して複合ケーブルとし、

上記伸線加工した複合ケーブルを、さらに1パスの圧下率が80%以上となるように平ロール圧延し、

ついで、熱処理することを特徴とする高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルの製造方法。

(3) 請求項2の伸線加工した複合ケーブルを、軽く圧延して断面偏平な複合ケーブルとし、ついで、

上記複合ケーブルを、さらに1パスの圧下率が80%以上となるように平ロール圧延し、

で、上記断面偏平な超電導ケーブルを1パスの圧下率が50%以上となるように平ロール圧延することを特徴とする高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、Yを含む希土類元素、アルカリ土類金属、銅および酸素からなるペロブスカイト構造を有する化合物（以下、この化合物を超電導セラミックスという）粉末をAg製シースに充填してなる超電導ワイヤを複数本束ねて被覆してなる高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルおよびその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

一般に、上記超電導セラミックスは、液体窒素で冷却可能な77°Kにおいて超電導現象を示すことが知られており、上記超電導セラミックスとして代表的なものが $YBa_2Cu_3O_7$ の組成を有するものであることも知られている。

(1) 臨界電流密度 J_c は、 $10^4 A/cm^2$ のオーダーしか得られておらず、実用に供するには、少なくとも $10^5 A/cm^2$ が必要である。

上記(2)の高強度を確保するためには、超電導ワイヤを被覆するためのパイプとして、Agよりも高温強度のすぐれたNi基合金、オーステナイト系ステンレス鋼等からなるパイプを使用すればよいと考えられるが、かかるAg以外の金属材料は、酸素の拡散浸透および排出を行なうことができないため、上記Ag以外の金属製パイプを使用すると、加工中または加工後に超電導セラミックス粉末より放出される酸素の逃げ場所がなくなり、被覆パイプに膨らみを生じることがあり、さらに大気中または酸素雰囲気中で行なわれる最終熱処理に際しても充填されている超電導セラミックスに酸素を吸収させることができない。したがって、現在のところ、超電導ワイヤを被覆するパイプの材料としてAg以外には考えられない。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者等は、上記従来技術の問題点

特開平1-220308(2)

上記超電導セラミックスを用いて超電導ワイヤを製造するには、上記超電導セラミックスを平均粒径： $10 \mu m$ 以下に粉砕した後、Ag製管に充填し、ついでこの充填管材をスエーピング加工や溝ロール加工、またはダイス加工などの冷間加工を施して所定形状のワイヤに成形されている。

このようにして作製されたワイヤは、複数本束ねられて、Ag製パイプで被覆され、超電導ケーブルに加工され、ついで大気中または酸素雰囲気中、温度900～950℃で熱処理され、製品とされている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、上記従来の技術で述べた超電導ケーブルには、次のような問題点がある。

(1) 上記複数本の超電導ワイヤを被覆するパイプにAg製パイプを用いているので高価なAgを大量に使用しなければならず、超電導ケーブル自体が非常に高価なものとなる。

(2) 超電導ケーブルの金属材料としてAgを用いているので強度、特に高温強度が低い。

を解決すべく研究を行なつた結果、

(1) 複数本の超電導ワイヤを被覆するパイプとして、Ag部分とAg以外の金属部分からなり上記Ag部分は内面から外面にわたって存在している複合パイプを用いると、上記Ag部分は酸素を拡散により吸収または排出する窓の作用をし、上記Ag以外の金属部分として高温強度のすぐれたインコネル、ハステロイ等のNi基合金、808304で代表されるオーステナイト系ステンレス鋼等の金属材料を用いるから、上記複合パイプは高温強度のすぐれたものとなる。さらに上記複合パイプはAgとAg以外の金属材料から構成されるので、高価なAgの使用量を少なくすることができる。

(2) 超電導ワイヤに充填されている超電導セラミックス粉末を、ペロブスカイト構造のC軸方向が、上記充填ワイヤの長手方向に対して垂直になるように配向せしめ、その配向層の厚さが $5 \mu m$ 以上となるようにすると臨界電流密度が $10^5 A/cm^2$ 以上となり、かかる臨界電流密度を有する超電導ワイヤを複数本束ねて成る複合ケーブルも $10^5 A/cm^2$

特開平1-220308(3)

以上の高臨界電流密度が得られるはずであるが、そのためには、上記超電導ワイヤを複数束ねて上記複合パイプに充填し、その充填複合パイプを1パスの圧下率が50%以上の平ロール圧延を行ない、ついで大気中または酸素雰囲気中で熱処理すればよいという知見を得たのである。

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであつて、高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルとその製造方法に特徴を有するものである。

上記圧下率とは、平ロール圧延前の複合ケーブルの外径または厚さを h_0 、これらを平ロール圧延した後の厚さを h とすると、

$$\text{圧下率} = \frac{h_0 - h}{h_0} \times 100 (\%)$$

で換算することができる。

この圧下率：50%以上の1パス平ロール圧延は、熱処理前の塑性加工の最終工程で行なう必要があり、かかる1パス平ロール圧延は可及的に急激に行なうことが望ましい。上記平ロール圧延に

導ケーブルの加工方法を簡単に説明する。

まず、第1図に示されるように、Ag部分2とAg以外の金属部分1からなる複合パイプを作製し、上記複合パイプに、Agシース3と超電導セラミックス4からなる超電導ワイヤを充填し、これを第2図に示されるように伸線加工し、この伸線加工した複合ケーブルを第3図に示されるように軽く断面偏平となるように圧延し、ついで圧下率：50%以上の1パス平ロール圧延を施して第4図に示される帯状の複合ケーブルとする。上記第3図の断面偏平圧延は省略することもできる。

このような帯状の複合ケーブルは、大気中または酸素雰囲気中において、温度：900～950℃にて熱処理され、高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルを製造することができる。

上記配向層の厚さを5μm以上とするためには上記平ロールによる1パスの圧下率が50%以上とし、配向層の厚さは厚ければ厚いほど高臨界電流密度を得ることができるが、通常の平ロールによる1パス圧延で得られる配向層の厚さは15.0

より充填超電導セラミックス粉末に形成された配向層は、その後の大気中または酸素雰囲気中の熱処理によつても配向層のC軸方向および厚さに何らの変化も認められない。

第5図は、この発明の高臨界電流密度と高強度を有する超電導複合ケーブルの斜視図である。

第1～4図は、上記超電導複合ケーブルを加工するための工程を示す断面図である。上記第1～5図において、1はAg以外の金属部分で、高強度のすぐれた材料、例えばインコネル、ハステロイ等に代表されるNi基合金、8U8-304に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼で構成される。2はAg部分で、これはAgで構成されている。上記Ag以外の金属部分1およびAg部分2から複合パイプが構成されており、上記Ag以外の金属部分1で強度を確保し、上記Ag部分2は上記複合パイプの内面と外面との間の酸素拡散移動のための窓の役割をしている。4は超電導セラミックスで、Agシース3に充填されている。

上記第1～4図にもとづいて、この発明の超電

μmが限界であるところから、その上限を150μmと定めた。

〔実施例〕

つぎに、この発明を実施例にもとづいて具体的に説明する。

原料粉末として、いずれも平均粒径：6μmのY₂O₃粉末、BaCO₃粉末、およびCuO粉末を用意し、これら原料粉末をY₂O₃：15.13%、BaCO₃：52.89%、CuO：31.98%（以上重量%）の割合で配合し、混合し、この混合粉末を大気中、温度：900℃、10時間保持の条件で焼成し、平均粒径：2.6μmに粉砕して、YBa₂Cu₃O₇の組成を有するペロブスカイト構造の超電導セラミックス粉末を作製した。

上記超電導セラミックス粉末を、内径：5mm×肉厚：1mm×長さ：200mmの寸法のAg製ケースに充填し、真空封着した後、冷間にてロータリースエージング加工と溝ロール加工を施し、最終的に溝ロール加工を施して線径：2.0mm×長さ：1700mmの超電導ワイヤを作製した。

特開平1-220308 (4)

一方、Ag部分2と8U8304 オーステナイトステンレス鋼1からなる内径：10mm×肉厚：1.5mm×長さ：1000mmの寸法の複合パイプを作製し、上記超電導ワイヤを、第1図に示されるように、上記複合パイプに充填し、上記超電導ワイヤ充填複合パイプにダイス加工を施して、第2図に示される直径：7mmの超電導ケーブルを作製した。上記超電導ケーブルを平ロールにて圧下率：80%の1パス圧延を行ない、複合パイプを圧延すると同時に複合パイプ内の超電導ワイヤも圧延し、超電導ワイヤに充填されている超電導セラミックスを圧延することにより超電導セラミックスの結晶のC軸方向をワイヤの長手方向に対して垂直方向となるように配向せしめる。上記圧下率：80%の1パス圧延により第4図または第5図に示される断面偏平形状の帯状複合ケーブルが得られる。この実施例では、第2図の複合ケーブルから直接平ロール圧延により第4図または第5図の帯状複合ケーブルを作製したが、第3図に示すような軽い平ロール圧延を行なつたのち80%以

上の圧下率の平ロール圧延を行なつてもよい。

上記帯状複合ケーブルを酸素雰囲気中、温度：920℃、15時間保持の条件で熱処理し、高臨界電流密度を有する超電導複合ケーブルを作製した。

この超電導複合ケーブルの臨界電流密度 J_c を測定したところ、 $J_c: 2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ であつた。この超電導複合ケーブルを切断し、断面に露出している超電導セラミックス層をX線回折により配向テストを行なつたところ、上記超電導セラミックス層全面にわたり、粉末の結晶のC軸方向がケーブルの長手方向に対して垂直に配向していることが確認された。

〔発明の効果〕

この発明の超電導複合ケーブルは、Agよりも高温および常温強度の高いAg以外の金属材料により被覆されているために、高温および常温強度がすぐれており、さらに臨界電流密度も 10^4 A/cm^2 以上の高臨界電流密度を有し、Agの使用量が少ないために価格が安いというすぐれた効果がある。

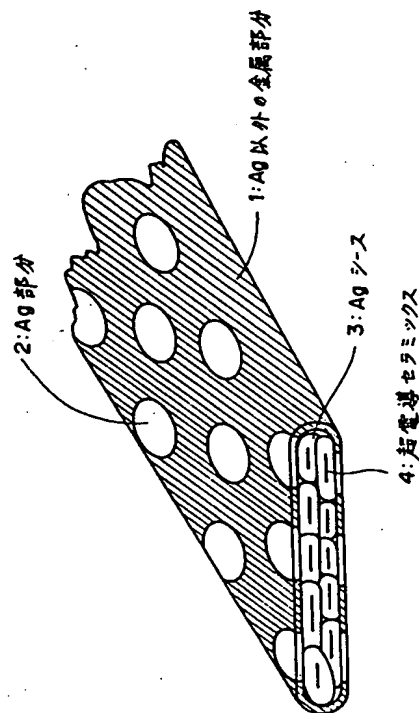
4. 図面の簡単な説明

第1～4図は、この発明の超電導複合ケーブルを加工する工程を示す断面概略図、

第5図は、この発明の超電導複合ケーブルの斜視図である。

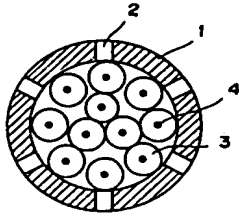
- 1…Ag以外の金属部分、
- 2…Ag部分、
- 3…Agシース、
- 4…超電導セラミックス。

出願人 三菱金属株式会社
代理人 富田和夫 外1名

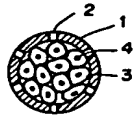


第5図

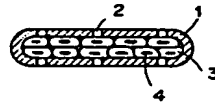
特開平 1-220308 (5)



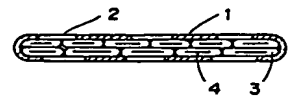
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図